

06.07.00

EU

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

09/026558

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて #7
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 5月19日

REC'D 27 JUL 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第138714号

出 願 人

Applicant (s):

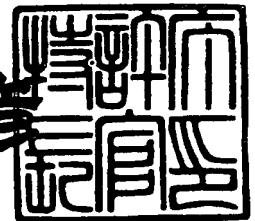
三菱レイヨン株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3046219

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P990520
 【提出日】 平成11年 5月19日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 B29C 43/24
 【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
 大竹事業所内

【氏名】 本多 総一郎

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
 大竹事業所内

【氏名】 中田 章

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区登戸 3816 番地 三菱レイヨン
 株式会社 東京技術・情報センター内

【氏名】 土部 研

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070219

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 忠

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015129

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カレンダー成形加工用加工助剤およびそれを用いたカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタクリル酸メチル 70～90 重量%と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル 30～10 重量%からなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミューションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(Mw)が 800,000～2,000,000 の範囲であり、分子量分布(Mw/Mn)が 3.0 以下である共重合体 (A) と、

(a) 少なくとも 80 重量%がメタクリル酸メチルである単量体を重合させることによって得られた重合体あるいは共重合体 10～45 重量部の存在下に、(b) アクリル酸エステル 70～30 重量%とメタクリル酸エステル 30～70 重量%からなる単量体混合物 40～70 重量部を重合させて得られた、(a)、(b) 両成分を含む重合体の存在下に、さらに (c) メタクリル酸メチル 50～100 重量%とそれと共重合可能な単量体 50～0 重量%とからなる単量体混合物 5～40 重量部を、(a) 成分、(b) 成分および (c) 成分の合計量が 100 重量部となるように重合させることによって得られる三段重合体 (B) とからなる共重合体混合物である、カレンダー成形加工用加工助剤。

【請求項 2】 塩化ビニル系樹脂 100 重量部と、請求項 1 に記載のカレンダー成形加工用加工助剤 0.05～10 重量部とからなるカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩化ビニル系樹脂用加工助剤およびこれを用いた塩化ビニル系樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、塩化ビニル系樹脂が本来有する諸物性を損なうことなく、塩化ビニル系樹脂のカレンダー成形加工時にゲル化促進効果を付与し、カレンダー成形加工において問題となるカレンダーシートの未ゲル化物と、従

来の加工助剤では困難であったフローマークの発生を解消できる上に、カレンダー成形加工時のシートのロール金属面からの離型性をも向上させる、カレンダー成形加工用加工助剤およびこれを用いたカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

塩化ビニル樹脂は各種の物理的性質および化学的性質が優れているために、フィルム、シート、ボトル、建材、床材料、電線被覆材等の種々の製品に広く使用されている。しかしながら、塩化ビニル樹脂は成形加工温度が熱分解温度に近いために成形加工領域が狭く、ゲル化速度が遅いために混練操作等で速やかに粉体から均一な溶融物となり難く、溶融成形物の表面状態が劣悪になる場合が多い。これらの欠点を克服する目的で数多くの技術が知られている。例えば、可塑剤の添加や、塩化ビニル樹脂と他の単量体との共重合等がある。しかし、可塑剤の添加は、可塑剤の揮発や逃散等の問題がある他に、最終成形品の物理的性質の低下をもたらす場合がある。塩化ビニル樹脂と他の単量体との共重合による方法においても、塩化ビニル樹脂本来の性質を損なうことなく共重合を行うには、共重合させる単量体の使用量には限界があり、使用量が多すぎると可塑剤の添加の場合と同様に最終成形品の物理的性質を低下させる恐れがある。

【0003】

一方、塩化ビニル樹脂の成形加工時に樹脂のゲル化を促進したり、さらには長時間の成形加工においても成形品表面を平滑に保ったり、変わらぬ表面光沢を付与するなど、いわゆる加工性の向上を目的として、塩化ビニル樹脂と相溶性を有する共重合体のいくつかが加工助剤として検討され、この加工助剤としての共重合体を配合する方法が提案されている。これらはいずれもメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体である。これらの共重合体を混合した塩化ビニル樹脂はゲル化速度が速く、二次加工性も大幅に改善される反面、例えば、その分散不良に基づく未ゲル化物の発生等の、最終成形品の商品価値を低下させるような欠点を有している。

【0004】

そこで、塩化ビニル樹脂のゲル化速度を促進すると同時に、添加された加工助剤の分散不良に起因する未ゲル物の発生を抑制する方法として、メタクリル酸メチルを主成分とする多段共重合体、あるいは乳化重合法による調整時におけるラテックス粒径を規定した多段共重合体を加工助剤として配合した塩化ビニル系樹脂組成物が提案されている（特公昭63-2698号、特公平8-2515014号公報参照）。

【0005】

さらに、メタクリル酸メチルとメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルとからなる共重合体を加工助剤として配合した塩化ビニル系樹脂組成物も提案されている（特公平10-2813243号公報参照）。

【0006】

上記公報に記載の、かかる特定の共重合体からなる加工助剤を配合した塩化ビニル系樹脂組成物では、未ゲル化物の発生や二次加工性の改善、エアマークやフローマークの減少という特性を有している。

【0007】

しかしながら、一方ではメタクリル酸メチルを主成分とした共重合体は、本質的に金属面への粘着性が大きく、シートのロール金属面からの離型性に劣るという欠点も有する。

【0008】

カレンダー成形加工におけるシートのロール金属面からの離型性の向上を目的として、種々の滑剤の併用が検討されているが、塩化ビニル系樹脂組成物の物理的性質の維持という点から、これら滑剤の使用量には上限がある上、適正使用量の範囲内でも、シートの離型性の長期持続性の欠如、最終成形品の表面へのブルーム、あるいはカレンダー成形加工時におけるロール金属面への滑剤の付着等を生ずるため、一般的な解決法にはなり得ていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

近年、塩化ビニル系樹脂のカレンダー成形加工において、生産性を向上させるべく、成形機の大型化とともに成形時間の短縮を目的とした高速生産化が図られ

ている。カレンダー成形加工の高速化に伴い、カレンダー成形したシート上には未ゲル化物やフローマークが数多く発生して、最終成形品の外観、品質が大いに損なわれるという問題が生じており、これを大きく改善できる技術が求められている。さらに、シートのロール金属面からの離型性を、これまで以上に向上させる技術も強く求められている。

【0010】

本発明の課題は、上述の要求を満たすことにある。すなわち、塩化ビニル系樹脂の高速カレンダー成形加工条件下において、最終成形品の商品価値を低下させるシート上の未ゲル化物とフローマークの発生を減少させ、かつシートのロール金属面からの離型性をも向上させるカレンダー成形加工用加工助剤、およびそれを用いたカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意検討した結果、特定組成割合の共重合体と三段重合体を、特定割合にて配合した重合体混合物からなる加工助剤を塩化ビニル系樹脂に配合することにより、カレンダー成形加工におけるシート上の未ゲル化物やフローマークを減少させ、さらにはシートのロール金属面からの離型性をも向上させうることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち本発明の要旨とするところは、

(1) メタクリル酸メチル70～90重量%と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル30～10重量%とからなる単量体混合物を共重合させることによって得られた、ゲルパミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(Mw)が800, 000～2, 000, 000の範囲であり、分子量分布(Mw/Mn)が3.0以下である共重合体(A)と

(a) 少なくとも80重量%がメタクリル酸メチルである単量体を重合させることによって得られた重合体あるいは共重合体10～45重量部の存在下に、
 (b) アクリル酸エステル70～30重量%とメタクリル酸エステル30～70重量%からなる単量体混合物40～70重量部を重合させて得られた、(a)、(

b) 両成分を含む重合体の存在下に、さらに (c) メタクリル酸メチル 50～100 重量%とそれと共重合可能な単量体 50～0 重量%とからなる単量体混合物 5～40 重量部を、(a) 成分、(b) 成分および (c) 成分の合計量が 100 重量部となるように重合させることによって得られる三段重合体 (B)

とからなる共重合体混合物である、カレンダー成形加工用加工助剤、

(2) 塩化ビニル系樹脂 100 重量部と、上記 (1) 項に記載のカレンダー成形加工用加工助剤 0.05～10 重量部とからなるカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物、

である。

【0012】

本発明のカレンダー成形加工用加工助剤を塩化ビニル系樹脂に配合することにより、カレンダー成形加工におけるシート上の未ゲル化物やフローマークを減少させ、シートのロール金属面からの離型性を向上させることができ、その工業的価値は極めて大きい。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。

【0014】

本発明のカレンダー成形加工用加工助剤は、メタクリル酸メチルの優位量と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルと、これらと共重合可能な他種の成分の劣位量とからなる共重合体 (A) と、メタクリル酸メチルの優位量からなる重合体あるいは共重合体 (a) 成分の存在下に、(b) 成分および (c) 成分を順次重合して得られる三段重合体 (B) とからなる共重合体混合物である。

【0015】

以下に、このカレンダー成形加工用加工助剤について詳述する。

【0016】

本発明のカレンダー成形加工用加工助剤を構成する共重合体 (A) は、メタクリル酸メチル 70～90 重量%と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチ

ルを除くメタクリル酸エステル30～10重量%とからなる単量体混合物を共重合させることによって得られた共重合体である。

【0017】

アクリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル等が挙げられる。アルキル基の炭素数が1～18個のアクリル酸アルキルが好ましく、アルキル基は直鎖状でも分枝があるものでも良く、環状のアルキル基でも良い。これらは単独もしくは二種以上を併用して用いられるが、なかでもアクリル酸ブチルが最も好ましい。アルキル基の炭素数が18個を超える場合には、単量体の重合性が低下し、共重合が困難になる場合がある。さらに、カレンダー成形加工時における塩化ビニル系樹脂のゲル化促進効果を阻害して、シートに未ゲル化物を生ずる場合がある。

【0018】

メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル等が挙げられる。アルキル基の炭素数が2～18個のメタクリル酸アルキルが好ましく、アルキル基は直鎖状でも分枝があるものでも良く、環状のアルキル基でも良い。これらは単独もしくは二種以上を併用して用いられるが、なかでもメタクリル酸ブチルが最も好ましい。アルキル基の炭素数が18個を超える場合には、単量体の重合性が低下し、共重合が困難になるので好ましくない。さらに、カレンダー成形加工時における塩化ビニル系樹脂のゲル化促進効果を阻害して、シートに未ゲル化物を生ずる場合がある。

【0019】

共重合体(A)を構成する単量体成分中におけるメタクリル酸メチル成分とアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル成分の割合は、メタクリル酸メチル成分が70～90重量%であり、アクリル酸エステルあるいはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル成分が30～10

重量%である。

【0020】

単量体成分中のメタクリル酸メチル成分の割合が90重量%を超える場合には、カレンダー成形加工時に塩化ビニル系樹脂中における共重合体(A)の分散性が低下して、加工助剤に起因した未ゲル化物を生ずるおそれがある。また、アクリル酸エステルあるいはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル成分の割合が30重量%を超える場合には、カレンダー成形加工時に塩化ビニル系樹脂のゲル化促進効果を阻害して、シートに未ゲル化物を生ずるおそれがある。さらに、これらと共重合可能な他種の単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル；無水マレイン酸等のジカルボン酸無水物等、さらにジビニルベンゼン、メタクリル酸アリル等の多官能性単量体が挙げられる。本発明においては、これらは目的に応じて単独あるいは2種以上を併用しても良いが、本発明の加工助剤の本来の機能である塩化ビニル系樹脂のゲル化促進を損なわないように、共重合体(A)を構成する単量体成分中におけるこれらの単量体成分の割合は、3重量%以下、より好ましくは2重量%以下の使用量で用いるのが良い。

また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)や分子量分布(Mw/Mn)は、カレンダー成形加工用加工助剤としての特性に大きな影響を及ぼすことから、重量平均分子量(Mw)が800, 000~2, 000, 000の範囲、分子量分布(Mw/Mn)が3.0以下であることが好ましい。

【0021】

共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)が800, 000未満では、カレンダー成形加工時に、シート上のフローマークは良好となるが、エアマークが発生しやすくなる。また、重量平均分子量(Mw)が2, 000, 000を超える場合には、カレンダー成形加工時に、塩化ビニル系樹脂の熔融粘度をあげてしまうため、シート上にフローマークが発生しやすくなる。

【0022】

共重合体(A)の分子量分布(Mw/Mn)が3.0を越える場合には、カレンダー成形加工時に、シート中に高分子量のポリマー成分が増加するため、シート上にフローマークが発生しやすくなる。同時に、低分子量のポリマー成分も増加するため、プレートアウトを生じやすくなり、ロール金属面の汚損を招く場合がある。

【0023】

共重合体(A)を得るための重合方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法等が挙げられるが、乳化重合法の適用が最も好ましい。

【0024】

ここで、乳化重合に用いることのできる乳化剤としては特に限定されるものではなく、公知のものを使用することができる。例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤；アルキルアミン塩等のカチオン性界面活性剤を使用することができる。これらの乳化剤は単独、あるいは併用して使用することができる。

【0025】

また、使用する乳化剤の種類によって重合系のpHがアルカリ側になるときは、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの加水分解を防止するために適当なpH調整剤を使用することができる。使用するpH調節剤としては、ホウ酸一塩化カリウム-水酸化カリウム、リン酸二水素カリウム-リン酸水素二ナトリウム、ホウ酸一塩化カリウム-炭酸カリウム、クエン酸-クエン酸水素カリウム、リン酸二水素カリウム-ホウ酸、リン酸水素二ナトリウム-クエン酸等を使用することができる。

【0026】

また、重合開始剤としては、水溶性開始剤あるいは油溶性開始剤の単独系、もしくはレドックス系のもので良く、水溶性開始剤の例としては通常の過硫酸塩等の無機開始剤を単独で用いるか、あるいは亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩

等との組み合わせによってレドックス系開始剤として用いることもできる。

【0027】

油溶性開始剤の例としては、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の有機過酸化物、アゾ化合物等を単独で用いるか、あるいはナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等との組み合わせによってレドックス系開始剤として用いることもできるが、かかる具体例のみに限定されるものではない。

【0028】

また、共重合体(A)の重量平均分子量(M_w)や分子量分布(M_w/M_n)は、*n*-オクチルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤や重合条件等で任意に調整が可能である。

【0029】

本発明のカレンダー成形加工用加工助剤を共重合体(A)とともに構成する三段重合体(B)は、(a)、(b)および(c)の各成分を順次重合して得られる三層構造重合体であって、カレンダー成形加工において塩化ビニル系樹脂に離型性を付与する(b)成分の内側と、外側に、塩化ビニル系樹脂と良好な相溶性を示すメタクリル酸エステル系重合体((a)成分と(c)成分)を配置した、いわゆるサンドイッチ構造をなすものである。

【0030】

(a)成分は、メタクリル酸メチル重合体もしくは少なくとも80重量%がメタクリル酸メチルである単量体を重合させることによって得られた共重合体であるが、共重合体の場合、メタクリル酸メチルの共重合の相手モノマーには特に制限はなく、最終組成物の使用目的に応じて適当な単量体を用いることができる。例えば、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、ビニルエステル、ジカルボン酸無水物である。

【0031】

メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラ

ウルル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル等が挙げられる。アルキルエステルの場合、アルキル基は直鎖状でも分枝があるものでも良く、環状のアルキル基でも良い。

【0032】

アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル等が挙げられる。アルキルエステルの場合、アルキル基は直鎖状でも分枝があるものでも良く、環状のアルキル基でも良い。

【0033】

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。ビニルエステルとしては、酢酸ビニル等が挙げられる。ジカルボン酸無水物としては、無水マレイン酸等が挙げられる。

【0034】

これらの単量体は一種あるいは二種以上を使用できるが、これらの単量体の使用量が20重量%を超えると、カレンダー成形加工時に、塩化ビニル系樹脂のゲル化促進効果が低下するために未ゲル化物を生ずる場合がある。

【0035】

さらにジビニルベンゼン、メタクリル酸アリル等の多官能性単量体を(a)成分を得るための単量体中に用いることも可能であるが、この場合のこれらの多官能性単量体の使用量は2重量%以下が好ましい。

【0036】

本発明の加工助剤に用いられる三段重合体(B)において、(a)成分の含量は三段重合体(B)100重量部中、10~45重量部、好ましくは20~40重量部である。45重量部を超えると、離型性付与効果が損なわれ、10重量部未満では、カレンダー成形加工時の加工性が損なわれ、かつ離型性付与効果の持続性も低下する場合がある。

【0037】

三段重合体 (B) 100 重量部中の (b) 成分の含量は 40~70 重量部、好ましくは 50~60 重量部である。40 重量部未満では、カレンダー成形加工時の離型性付与効果が損なわれ、70 重量部を超えると、カレンダー成形加工時の離型性付与効果および加工性が損なわれる場合がある。

【0038】

カレンダー成形加工時に優れた離型性付与効果を発揮するためには、(b) 成分の還元粘度 η_{sp}/c (重合体または共重合体 0.1g を 100ml のクロロホルムに溶解し、25℃ で測定) を極めて低く保つことが望ましく、(b) 成分単独の η_{sp}/c は少なくとも 1.0 以下、シートのロール金属面からの優れた離型性を付与するためには、 η_{sp}/c が 0.2~0.8 であることが好ましい。

(b) 成分の η_{sp}/c が 1.0 を超えると、カレンダー成形加工時の離型性付与効果が大幅に損なわれ、最終的には三段重合体 (B) が優れた離型性付与効果を示さなくなるおそれがある。

【0039】

(b) 成分重合体を得るためのモノマー混合物中、メタクリル酸エステルは 30~70 重量%、アクリル酸エステルは 70~30 重量%である。

【0040】

特に、アクリル酸エステルが 70 重量%を超えると、カレンダー成形加工時に塩化ビニル系樹脂のゲル化促進を阻害することになるおそれがある。

【0041】

(b) 成分重合体を得るために用いられるアクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル等が挙げられる。アルキルエステルの場合、アルキル基は直鎖状でも分枝があるものでも良く、環状のアルキル基でも良い。しかし、カレンダー成形加工時に三段重合体の優れた離型性付与効果を発揮させるには、特にガラス転移温度の低い単量体、例えばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル等を用いることが好ましい。

【0042】

(b) 成分重合体を得るために用いられるメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル等が挙げられる。アルキルエステルの場合、アルキル基は直鎖状でも分枝があるものでも良く、環状のアルキル基でも良い。

【0043】

また、三段重合体(B)がカレンダー成形加工時に優れた離型性付与効果を発揮するためには、(b)成分重合体中におけるアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの重合形式がランダム共重合であることが重要である。アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルにグラフト重合させたり、または逆の重合形式を採らせることは、離型性付与効果を著しく低下させるおそれがある。

【0044】

三段重合体(B)100重量部中の(c)成分重合体の含量は5~40重量部、好ましくは10~30重量部である。5重量部未満では、カレンダー成形加工時に塩化ビニル系樹脂のゲル化促進効果が得られなくなるおそれがある。また、凝固、脱水、乾燥等の後工程において二次凝集を生じやすくなり、生産性の面で問題が生じるおそれがある。また、40重量部を超えると、カレンダー成形加工時の離型性付与効果の持続性を大きく損なうおそれがある。

【0045】

(c)成分重合体は50重量%以下の、メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体を、その構成要素として含むことが可能であるが、最終的に得られる三段重合体(B)が、カレンダー成形加工時に塩化ビニル系樹脂に対して加工性を有効に付与するためには、むしろメタクリル酸メチル単独の重合体であることが好ましい。

【0046】

また、(c)成分の還元粘度 η_{sp}/c は、特に規制しなくても本発明の効果を損なうことはない。

【0047】

三段重合体(B)は(a)、(b)および(c)の各単量体成分を順次添加し、次々に重合させることによって容易に得られる三層構造体である。この場合の重合方法としては、例えば乳化重合、懸濁重合、塊状重合等が挙げられるが、これらの中でも乳化重合法の適用が好ましい。

【0048】

この乳化重合法による製造法において三層構造を形成するには、二段目以降の、前段の重合体の存在下の重合では、乳化剤を新たに添加せずに重合を進め、その際の(b)および(c)の各成分単量体の単独重合体の形成を、実質的に抑えるのが望ましい。

【0049】

ここで、乳化重合に用いることのできる乳化剤としては特に限定されるものではなく、公知のものを使用することができる。例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン酸脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤；アルキルアミン塩等のカチオン性界面活性剤を使用することができる。これらの乳化剤は単独、あるいは併用して使用することができる。

【0050】

また、使用する乳化剤の種類によって重合系のpHがアルカリ側になるときは、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの加水分解を防止するために適当なpH調整剤を使用することができる。使用するpH調節剤としては、ホウ酸-塩化カリウム-水酸化カリウム、リン酸二水素カリウム-リン酸水素二ナトリウム、ホウ酸-塩化カリウム-炭酸カリウム、クエン酸-クエン酸水素カリウム、リン酸二水素カリウム-ホウ酸、リン酸水素二ナトリウム-クエン酸等を使用することができる。

【0051】

また、重合開始剤としては、水溶性開始剤あるいは油溶性開始剤の単独系、も

しくはレドックス系のもので良く、水溶性開始剤の例としては通常の過硫酸塩等の無機開始剤を単独で用いるか、あるいは亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩等との組み合わせによってレドックス系開始剤として用いることもできる。

【0052】

油溶性開始剤の例としては、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の有機過酸化物、アゾ化合物等を単独で用いるか、あるいはナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等との組み合わせによってレドックス系開始剤として用いることもできるが、かかる具体例のみに限定されるものではない。

【0053】

また(a)、(b)および(c)の各成分の重合体の還元粘度 η_{sp}/c は、*n*-オクチルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤や重合条件等で任意に調整が可能である。

【0054】

共重合体(A)と三段重合体(B)の共重合体混合物の粉体は、共重合体(A)と三段重合体(B)の重合体ラテックスから別々に粉体を回収したのち、粉体同士の混合を行うか、または共重合体(A)と三段重合体(B)の重合体ラテックス同士の混合を行ったのち、この重合体ラテックスから粉体を回収することによって得られる。

【0055】

共重合体(A)と三段重合体(B)の重合体ラテックスからの回収方法は、例えば、乳化重合法により得る場合には、得られた重合体ラテックスを冷却したのち、硫酸、塩酸、リン酸等の酸、または塩化アルミニウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、酢酸カルシウム等の塩の電解質により、酸凝固もしくは塩析させて重合体を沈殿せしめた後、さらに濾過、洗浄、乾燥して得ることができる。

【0056】

酸凝固もしくは塩析させる場合の凝析剤については、かかる具体例のみに限定されるのではなく、公知のものを使用することができる。

【0057】

また、噴霧乾燥法もしくは凍結乾燥法等の公知の回収方法も使用することができる。

【0058】

共重合体(A)と三段重合体(B)との配合割合は、共重合体(A)100重量部に対して三段重合体(B)0.01~100重量部であることが好ましい。三段重合体(B)の共重合体(A)に対する配合割合が0.01重量部未満の場合には、本発明の大きな特徴であるカレンダー成形加工時におけるシートの良いロール離型性が得られないおそれがある。また、三段重合体(B)の配合割合が100重量部を超える場合には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されるカレンダー成形加工用加工助剤の分子量分布(Mw/Mn)において低分子量部分が増加するため、カレンダー成形加工時にシートにエアマークが発生しやすくなり、さらに加工助剤本来の機能である塩化ビニル系樹脂のゲル化促進効果や、溶融強度付与効果が低下する場合がある。

【0059】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した本発明のカレンダー成形加工用加工助剤の重量平均分子量(Mw)や分子量分布(Mw/Mn)は、カレンダー成形加工用加工助剤としての特性に大きな影響を及ぼすことから、重量平均分子量が800,000~2,000,000、分子量分布が3.0以下であることが好ましい。

【0060】

本発明のカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物に用いる塩化ビニル系樹脂については特に制限されるものではなく、例えば塩化ビニルの単独重合体、後塩素化塩化ビニル重合体、部分架橋塩化ビニル重合体あるいは塩化ビニルと共重合し得る他のビニル化合物を30重量%を超えない範囲で含有してなる塩化ビニルと他のビニル化合物の共重合体、およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0061】

上記塩化ビニル成分と共重合し得る他のビニル化合物は特に限定されるものではないが、具体例としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪酸

ビニルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸アルキルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸アルキルエステル；エチレン、プロピレン、スチレン等の α -オレフィン；ビニルメチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のアルキルビニルエーテル；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、あるいはその酸無水物等が挙げられ、これらは1種または2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0062】

上記の共重合し得る他のビニル化合物の共重合量が30重量%を超える場合には、塩化ビニル系樹脂本来の特徴を大いに損なうことになるので好ましくない。さらに、これらの塩化ビニル系樹脂は単独でも用いても良いし、2種以上を併用して用いても良い。

【0063】

本発明のカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物に用いる塩化ビニル系樹脂については、その平均重合度が300～5,000のものが好ましく、より好ましくは500～3,000のものである。平均重合度が300未満のものは、カレンダー成形加工品に十分な強度が得られなおそりがある。また、平均重合度が5,000を超えると、カレンダー成形加工時に十分に混練させることが難しく、加工性が低下するおそれがある。

【0064】

本発明のカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物に用いる塩化ビニル系樹脂については、その製造方法について特に制限されるものではなく、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等の種々の公知の技術を用いることができる。

【0065】

本発明のカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物は、上記塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、カレンダー成形加工用加工助剤を0.05～10重量部配合したものが好ましく、より好ましくは0.2～5重量部配合したものである。カレンダー成形加工用加工助剤の配合割合が0.05重量部より少ない場合には、カレンダー成形加工時にシート上にエアマークが発生し、シートのロー

ル金属面からの離型性も低下するおそれがある。また、配合割合が10重量部を超える場合には、シートのロール金属面からの離型性は改良されるが、フローマークの改良効果が著しく低下するおそれがある。

【0066】

塩化ビニル系樹脂へのカレンダー成形加工用加工助剤の配合添加方法は特に制限されるものではなく、通常公知の混練混合方法を用いれば良く、例えば、所定量の塩化ビニル系樹脂とカレンダー成形加工用加工助剤をヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、リボンブレンダー、V型ミキサー等で混合したものを、単軸押出機、二軸押出機、加圧ニーダー、またはミキシングロール等の混練機により本発明のカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物を得ることができる。また、本発明のカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物は、粉末状あるいはペレット状のいずれの形態においても使用できる。

【0067】

塩化ビニル系樹脂およびカレンダー成形加工用加工助剤を配合して本発明のカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物を得る場合には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、その目的に応じて、公知の熱安定剤、滑剤、加工助剤、耐衝撃性改質剤、可塑剤、耐熱向上剤、充填剤、発泡剤、顔料、紫外線安定剤、防曇剤、抗菌剤、帯電防止剤、界面活性剤、難燃剤等の各種添加剤を併せて使用することができる。

【0068】

熱安定剤としては、例えば三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜硫酸鉛、ケイ酸鉛等の鉛系安定剤；カリウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、鉛等の金属と2エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、ベヘニン酸等の脂肪酸から誘導される金属石鹸系安定剤；アルキル基、エステル基と脂肪酸塩、マレイン酸塩、含硫化物から誘導される有機錫系安定剤；Ba-Zn系、Ca-Zn系、Ba-Ca系、Ca-Mg-Sn系、Ca-Zn-Sn系、Pb-Sn系、Pb-Ba-Ca系等の複合金属石鹸系安定剤；バリウム、亜鉛等の金属と2エチルヘキサン酸、イソデ

カン酸、トリアルキル酢酸等の分岐脂肪酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸、ナフテン酸等の脂肪環族酸、石炭酸、安息香酸、サリチル酸、それらの置換誘導体等の芳香族酸と言った、通常二種以上の有機酸から誘導される金属塩系安定剤；これらの安定剤を石油系炭化水素、アルコール、グリセリン誘導体等の有機溶剤に溶解し、さらに亜リン酸エステル、エポキシ化合物、発色防止剤、透明性改良剤、光安定剤、酸化防止剤、滑剤等の安定化助剤を配合してなる金属塩液状安定剤等と言った金属系安定剤；エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化植物油、エポキシ化脂肪酸アルキルエステル等のエポキシ化合物；リンがアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシル基等で置換され、かつプロピレングリコール等の2価アルコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA等の芳香族化合物を有する有機亜リン酸エステル等と言った非金属系安定剤が挙げられ、これらは1種あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0069】

滑剤としては、例えば流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、合成パラフィン、低分子量ポリエチレン等の純炭化水素系；ハロゲン化炭化水素系；高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系；脂肪酸アミド、ビス脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド系；脂肪酸の低級アルコールエステル、グリセリド等の脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸のポリグリコールエステル、脂肪酸の脂肪アルコールエステル（エステルワックス）等のエステル系；金属石鹸、脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル、脂肪酸とポリグリコール、ポリグリセロールの部分エステル等を挙げることができる。

【0070】

さらに、可塑剤としては、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジノルマルオクチルフタレート、2-エチルヘキシルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジカプリルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジデシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ジト

リデシルフタレート、ジベンジルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、オクチルデシルフタレート、ブチルオクチルフタレート、オクチルベンジルフタレート、ノルマルヘキシルノルマルデシルフタレート、ノルマルオクチルノルマルデシルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；トリクレジルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤；ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ノルマルオクチル-ノルマルデシルアジペート、ノルマルヘプチル-ノルマルノニルアジペート、ジイソオクチルアジペート、ジイソノルマルオクチルアジペート、ジノルマルオクチルアジペート、ジデシルアジペート等のアジピン酸エステル系可塑剤；ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、ジイソオクチルセバケート、ブチルベンジルセバケート等のセバチン酸エステル系可塑剤；ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、ジヘキシルアゼレート、ジイソオクチルアゼレート等のアゼライン酸エステル系可塑剤；クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシル等のクエン酸エステル系可塑剤；メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のグリコール酸エステル系可塑剤；トリブチルトリメリテート、トリ-ノルマルヘキシルトリメリテート、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート、トリ-ノルマルオクチルトリメリテート、トリ-イソクチルトリメリテート、トリ-イソデシルトリメリテート等のトリメリット酸エステル系可塑剤；ジ-2-エチルヘキシルイソフタレート、ジ-2-エチルヘキシルテレフタレート等のフタル酸異性体エステル系可塑剤；メチルアセチルリシノレート、ブチルアセチルリシノレート等のリシノール酸エステル系可塑剤；ポリプロピレンアジペート、ポリプロピレンセバケートおよびこれらの変型ポリエステル等のポリエステル系可塑剤；エポキシ化大豆油、エポキシブチルステアレート、エポキシ（2-エチルヘキシル）ステアレート、エポキシ化あまに油、2-エチルヘキシルエポキシトールレート等のエポキシ系可塑剤などが挙げられ、これらは必要に応じて1種あるいは2種以上組み合

わせて用いることができる。

【0071】

耐衝撃改質剤としては、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、フッ素ゴム、スチレンーブタジエン系共重合体ゴム、メタクリル酸メチルーブタジエンーすチレン系共重合体、メタクリル酸メチルーブタジエンーすチレン系グラフト共重合体、アクリロニトリルーすチレンーブタジエン系共重合体ゴム、アクリロニトリルーすチレンーブタジエン系グラフト共重合体、スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体ゴム、スチレンーイソブレンーすチレン共重合体ゴム、スチレンーエチレンーブチレンーすチレン共重合体ゴム、エチレンープロピレン共重合体ゴム、エチレンープロピレンージエン共重合体ゴム（EPDM）、シリコーン含有アクリル系ゴム、シリコーン／アクリル複合ゴム系グラフト共重合体、シリコーン系ゴム等を挙げることができる。

【0072】

エチレンープロピレンージエン共重合体ゴム（EPDM）のジエンとしては、1, 4-ヘキサレンジエン、ジシクロペンタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、プロペニルノルボルネン等が使用される。これらの耐衝撃改質剤は1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0073】

充填剤としては、例えば重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム等の炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、クレー、マイカ、タルク、ウォラストナイト、ゼオライト、シリカ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、カーボンブラック、グラファイト、ガラスビーズ、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維等の無機質のもののほか、ポリアミド等の有機繊維も使用でき、これらは1種または2種以上の組み合わせで用いることができる。

その他、塩素化パラフィン、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、ハロゲン化合物等の難燃剤、流動性改良剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、防曇剤、抗菌剤等も、本発明のカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物の効果を損なわない限りにおいて、目的に応じて任意に配合することができる。

【0074】

以上、本発明のカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物と併せて配合可能なものについて説明したが、本発明はかかる具体例にのみ限定されるものではない。

【0075】

得られた塩化ビニル系樹脂組成物は、通常公知の成形加工方法、例えば、カレンダー成形加工、押出成形加工、射出成形加工等に適用して各種成形品を得ることができるが、カレンダー成形加工において本発明の効果が大きい。

【0076】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。なお、各実施例、比較例の説明中に「部」、「%」とあるものは、それぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

【0077】

本発明のカレンダー成形加工用加工助剤およびそれを用いたカレンダー成形加工用塩化ビニル系樹脂組成物の顕著な効果を示すため、ロール離型性、フローマーク、エアマーク、ゲル化特性、未ゲル化物の評価試験を実施した。

【0078】

(実施例1)

攪拌機および還流冷却器付き反応容器にイオン交換水230部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.0部、過硫酸カリウム0.15部、メタクリル酸メチル85部、アクリル酸n-ブチル15部およびn-オクチルメルカプタン0.0185部の混合物を仕込み、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下に反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌して、重合反応を終了した。得られたエマルジョンを冷却後、塩化アルミニウムを用いて塩析し、濾過、洗浄、乾燥して共重合体(A)の重合物を得た。得られた共重合体(A)は、共重合体(A)0.05gを10mlのクロロホルムに溶解させ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(島津製作所(株)社製 LC-10Aシステム)において、カラム(昭和電工(株)社製 KF-806L)を用いて測定した重量平均分子量(Mw)は1,030,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は2.1であった。

【0079】

次に、攪拌機および還流冷却器付き反応容器にイオン交換水 260 部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部および (a) 成分単量体であるメタクリル酸メチル 30 部、*n*-オクチルメルカプタン 0.03 部の混合物を仕込み、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を 65℃ に昇温して 2 時間加熱攪拌した。続いて、(b) 成分単量体であるメタクリル酸 *n*-ブチル 20 部とアクリル酸 *n*-ブチル 30 部および *n*-オクチルメルカプタン 0.5 部の混合物を 1 時間にわたって滴下し、滴下終了後、さらに 2 時間攪拌した。しかる後、この反応系に (c) 成分単量体であるメタクリル酸メチル 20 部および *n*-オクチルメルカプタン 0.05 部の混合物を 30 分間掛けて滴下し、さらに 2 時間加熱攪拌したのち、重合を終了した。得られたエマルションは冷却後、塩化アルミニウムを用いて塩析し、濾過、洗浄、乾燥して三段重合体 (B) の重合物を得た。

【0080】

三段重合体 (B) の (b) 成分単量体混合物を単独で重合した場合の還元粘度 η_{sp}/c は、0.1 g/100 ml クロロホルム溶液の 25℃ における測定で 0.7 であった。また、三段重合体 (B) の還元粘度 η_{sp}/c は、0.1 g/100 ml クロロホルム溶液の 25℃ における測定で 0.7 であった。

【0081】

次に、共重合体 (A) 100 部に対して、三段重合体 (B) が 2 部となるように、両者を粉体にて混合して得られた共重合体混合物の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量 (M_w) は 1,020,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.4 であった。

【0082】

この共重合体混合物を以下の評価試験に供した。

【0083】

(1) ロール離型性評価：6 インチロール (関西ロール (株) 社製) を用いて混練温度 200℃、ロール間隔 0.25 mm、試料 100 g で混練し、シートが剥がれ難くなるまでの時間を測定した。この時間が長いほど、シートのロール金

属面からの離型性が優れるとした。

【0084】

ロール離型性評価に用いた樹脂組成物は、以下に示す配合を用いた。

【0085】

平均重合度800の塩化ビニル単独重合体（信越化学工業（株）社製TK-800、）100部に、ジブチル錫メルカプチド（勝田化工（株）社製T-17MJ）1.7部、多価アルコール脂肪酸エステル（ヘンケルジャパン（株）社製Loxiol G-16）1.0部、メタブレンC-201A（三菱レイヨン（株）社製）6.0部および実施例または比較例で得られた共重合体混合物を配合し、ヘンシェルミキサーを用いて内温120℃になるまで混合し、その後室温まで冷却して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

【0086】

（2）フローマーク評価：6インチロール（関西ロール（株）社製）を用いて混練温度200℃、ロール間隔0.25mm、試料100gで3分間混練して厚さ0.5mmのシートを作製し、シート上のフローマーク量を目視により判定を行い、良好な順番に◎、○、△、×で評価した。ここで、◎はフローマークがほとんどない、○はかなり少ない、△はフローマークが目立って実用的に問題になる、×はフローマークが多く発生して非常に目立つものである。

【0087】

この評価は、ロール離型性評価に用いたのと同じ塩化ビニル系樹脂組成物を用いて行った。

【0088】

（3）エアマーク評価：6インチロール（関西ロール（株）社製）を用いて混練温度200℃、ロール間隔0.25mm、試料100gで3分間混練して厚さ2mmのシートを作製し、シート上のエアマークの大きさと量を目視による判定を行い、良好な順番に◎、○、△、×で評価した。ここで、◎はエアマークがほとんどない、○はかなり少ない、△はエアマークが目立って実用的に問題になる、×はエアマークが多く発生して非常に目立つものである。

【0089】

この評価は、ロール離型性評価に用いたのと同じ塩化ビニル系樹脂組成物を用いて行った。

【0090】

(4) ゲル化特性評価：ラボプラストミル（東洋精機（株）社製）を用いて温度160℃、回転数30rpm、充填量53gで混練した時の最大トルクおよび最大トルクに至るまでの時間（ゲル化時間）を測定した。このゲル化時間が短いほど、ゲル化が早いとした。

【0091】

ゲル化特性評価に用いた樹脂組成物は、以下に示す配合を用いた。

【0092】

平均重合度800の塩化ビニル単独重合体（信越化学工業（株）社製TK-800、）100部に、ジブチル錫メルカプチド（勝田化工（株）社製、T-17MJ）1.1部、多価アルコール脂肪酸エステル（ヘンケルジャパン（株）社製、LoxiolG-16）0.8部、高分子エステル（ヘンケルジャパン（株）社製、LoxiolG-70S）0.15部、メタブレンC-201A（三菱レイヨン（株）社製）6.0部、メタブレンP-710（三菱レイヨン（株）社製）0.5部および実施例または比較例で得られた共重合体混合物を配合し、ヘンシェルミキサーを用いて内温120℃になるまで混合し、その後室温まで冷却して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

【0093】

(5) 未ゲル化物：20mm単軸押出機を用いて、スクリー回転数40rpm、シリンダー温度180℃で厚さ0.1mmのフィルムを押し出し、フィルム表面の一定面積中の未ゲル化物の個数を目視で判定し、良好な順番に、◎、○、△、×で評価した。ここで、◎は非常に良好、○は良好、△は未ゲル化物が目立って実用的に問題がある、×は非常に未ゲル化物が多いものである。

【0094】

未ゲル化物評価に用いた樹脂組成物は、以下に示す配合を用いた。

【0095】

平均重合度700の塩化ビニル単独重合体（信越化学工業（株）社製TK-7

00) に、ジブチル錫メルカプチド (勝田化工 (株) 社製、T-17MJ) 2.0 部、多価アルコール脂肪酸エステル (ヘンケルジャパン (株) 社製、L o x i o l G-16) 0.9 部、高分子エステル (ヘンケルジャパン (株) 社製、L o x i o l G-72) 0.6 部、メタブレン C-201A (三菱レイヨン (株) 社製) 5.0 部および実施例または比較例で得られた共重合体混合物を配合し、ヘンシェルミキサーを用いて内温 120℃ になるまで混合し、その後室温まで冷却して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

【0096】

(実施例 2)

共重合体 (A) 単量体混合物をメタクリル酸メチル 85 部、アクリル酸 n-ブチル 13 部、スチレン 2 部とし、三段重合体 (B) の (b) 成分単量体をメタクリル酸 2-エチルヘキシル 20 部とアクリル酸 n-ブチル 30 部の混合物とした以外は、実施例 1 と同様に試料を作製して加工評価を行った。共重合体 (A) のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は 980,000、分子量分布は 2.3 であった。また、三段重合体 (B) の (b) 成分単量体混合物を単独で重合した場合の還元粘度は 0.8、三段重合体 (B) の還元粘度は 0.8 であった。

【0097】

また、共重合体 (A) と三段重合体 (B) との共重合体混合物の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は 970,000、分子量分布は 2.7 であった。

【0098】

(実施例 3)

三段重合体 (B) の (b) 成分単量体をメタクリル酸 n-ブチル 20 部とアクリル酸 2-エチルヘキシル 30 部の混合物とした以外は、実施例 1 と同様に試料を作製して加工評価を行った。三段重合体 (B) の (b) 成分単量体混合物を単独で重合した場合の還元粘度は 0.8、三段重合体 (B) の還元粘度は 0.8 であった。

【0099】

また、共重合体 (A) と三段重合体 (B) との共重合体混合物の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は 1, 0 2 0, 0 0 0、分子量分布は 2. 5 であった。

【0 1 0 0】

(実施例 4)

三段重合体 (B) の (a) 成分単量体をメタクリル酸メチル 2 4 部とアクリル酸 n-ブチル 6 部の混合物とした以外は、実施例 1 と同様に試料を作製して加工評価を行った。

【0 1 0 1】

三段重合体 (B) の (b) 成分単量体混合物を単独で重合した場合の還元粘度は 0. 7、三段重合体 (B) の還元粘度は 0. 7 であった。

【0 1 0 2】

また、共重合体 (A) と三段重合体 (B) との共重合体混合物の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は 1, 0 3 0, 0 0 0、分子量分布は 2. 5 であった。

【0 1 0 3】

(実施例 5)

攪拌機および還流冷却器付き反応容器にイオン交換水 1 5 0 部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1. 5 部と過硫酸カリウム 0. 2 部、メタクリル酸メチル 5 5 部、アクリル酸 n-ブチル 1 5 部および n-オクチルメルカプタン 0. 0 1 3 部の混合物を仕込み、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を 6 5℃に昇温して 2 時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル酸メチル 1 5 部、アクリル酸 n-ブチル 5 部からなる混合物を 1 5 分間にわたって添加し、添加後同温度で 3 時間加熱攪拌したのち、重合反応を終了した。得られたエマルジョンを冷却後、塩化アルミニウムを用いて塩析し、濾過、洗浄、乾燥して共重合体 (A) の重合物を得た。得られた共重合体 (A) の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は 1, 2 1 0, 0 0 0、分子量分布は 2. 9 であった。

【0 1 0 4】

また、三段重合体 (B) の (c) 成分単量体をメタクリル酸メチル 15 部とアクリル酸 *n*-ブチル 5 部の混合物とした以外は、実施例 1 と同様に試料を作製して加工評価を行った。三段重合体 (B) の (b) 成分単量体混合物を単独で重合した場合の還元粘度は 0.7、三段重合体 (B) の還元粘度は 0.7 であった。

さらに、共重合体 (A) と三段重合体 (B) との共重合体混合物の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は 1,200,000、分子量分布は 2.9 であった。

【0105】

(比較例 1)

共重合体 (A) の単量体混合物をメタクリル酸メチル 55 部、アクリル酸 *n*-ブチル 45 部とした以外は、実施例 1 と同様に試料を作製して加工評価を行った。

【0106】

共重合体 (A) のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は 1,020,000、分子量分布は 2.3 であった。また、三段重合体 (B) の (b) 成分単量体混合物を単独で重合した場合の還元粘度は 0.7、三段重合体 (B) の還元粘度は 0.7 であった。

【0107】

さらに、共重合体 (A) と三段重合体 (B) との共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は 1,000,000、分子量分布は 2.5 であった。

【0108】

(比較例 2)

共重合体 (A) の単量体混合物をメタクリル酸メチル 95 部、アクリル酸 *n*-ブチル 5 部とした以外は、実施例 1 と同様に試料を作製して加工評価を行った。共重合体 (A) のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は 1,000,000、分子量分布は 2.4 であった。また、三段重合体 (B) の (b) 成分単量体混合物を単独で重合した場合の還元粘度は 0.7、三段重合体 (B) の還元粘度は 0.7 であった。

【0109】

さらに、共重合体(A)と三段重合体(B)との共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は1,000,000、分子量分布は2.5であった。

【0110】

(比較例3)

共重合体(A)の単量体混合物中のn-オクチルメルカプタンを0.008部とした以外は、実施例1と同様に試料を作製して加工評価を行った。

【0111】

共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は2,900,000、分子量分布は2.8であった。また、三段重合体(B)の(b)成分単量体混合物を単独で重合した場合の還元粘度は0.7、三段重合体(B)の還元粘度は0.7であった。

【0112】

さらに、共重合体(A)と三段重合体(B)との共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は2,890,000、分子量分布は2.7であった。

【0113】

(比較例4)

攪拌機および還流冷却器付き反応容器にイオン交換水150部とジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部と過硫酸カリウム0.15部、メタクリル酸メチル45部、アクリル酸n-ブチル20部およびn-オクチルメルカプタンを0.3部の混合物を仕込み、容器内を窒素で置換したのち、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌したのち、反応容器中にメタクリル酸メチル25部、アクリル酸n-ブチル10部からなる混合物を15分間にわたって添加し、添加後同温度で3時間加熱攪拌して、重合反応を終了した。得られたエマルションを冷却後、塩化アルミニウムを用いて塩析し、濾過、洗浄、乾燥して共重合体(A)の重合物を得た。得られた共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は500,000、分子量分布は3

． 9であった。また、三段重合体（B）の（b）成分単量体混合物を単独で重合した場合の還元粘度は0． 7、三段重合体（B）の還元粘度は0． 7であった。

【0114】

また、共重合体（A）と三段重合体（B）との共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は480， 000、分子量分布は4． 1であった。

【0115】

（比較例5）

三段重合体（B）の（a）成分を50部、（b）成分を10部および（c）成分を40部とした以外は、実施例1と同様に試料を作製して加工評価を行った。三段重合体（B）の（b）成分単量体混合物を単独で重合した場合の還元粘度は0． 5、三段重合体（B）の還元粘度は0． 5であった。

【0116】

また、共重合体（A）と三段重合体（B）との共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は1， 030， 000、分子量分布は2． 2であった。

【0117】

（比較例6）

三段重合体（B）の（a）成分を10部、（b）成分を80部および（c）成分を10部とした以外は、実施例1と同様に試料を作製して加工評価を行った。三段重合体（B）の（b）成分単量体混合物を単独で重合した場合の還元粘度は0． 8、三段重合体（B）の還元粘度は0． 8であった。

【0118】

また、共重合体（A）と三段重合体（B）との共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は1， 030， 000、分子量分布は2． 3であった。

【0119】

（比較例7）

三段重合体（B）の（b）成分単量体中のn-オクチルメルカプタンを0． 0

5部とした以外は、実施例 1 と同様に試料を作製して加工評価を行った。

三段重合体 (B) の (b) 成分単量体混合物を単独で重合した場合の還元粘度は 1. 5、三段重合体 (B) の還元粘度は 1. 5 であった。

【0 1 2 0】

また、共重合体 (A) と三段重合体 (B) との共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は 1, 0 3 0, 0 0 0、分子量分布は 2. 4 であった。

【0 1 2 1】

(比較例 8)

三段重合体 (B) の (b) 成分単量体をアクリル酸 n-ブチル 5 0 部とした以外は、実施例 1 と同様に試料を作製して加工評価を行った。

【0 1 2 2】

三段重合体 (B) の (b) 成分単量体を単独で重合した場合の還元粘度は 0. 8、三段重合体 (B) の還元粘度は 0. 8 であった。

【0 1 2 3】

また、共重合体 (A) と三段重合体 (B) との共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は 1, 0 3 0, 0 0 0、分子量分布は 2. 4 であった。

【0 1 2 4】

(比較例 9)

共重合体 (A) と三段重合体 (B) の配合割合を、共重合体 (A) 1 0 0 部に対して三段重合体 (B) 2 0 0 部とした以外は、実施例 1 と同様に試料を作製して加工評価を行った。

【0 1 2 5】

共重合体 (A) と三段重合体 (B) との共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量は 5 7 0, 0 0 0、分子量分布は 3. 9 であった。

【0 1 2 6】

(比較例 1 0)

塩化ビニル系樹脂組成物に対して、共重合体（A）のみを配合した以外は、実施例 1 と同様に試料を作製して加工評価を行った。

【0127】

（比較例 11）

塩化ビニル系樹脂組成物に対して、三段重合体（B）のみを配合した以外は、実施例 1 と同様に試料を作製して加工評価を行った。

【0128】

（比較例 12）

塩化ビニル系樹脂組成物に対して、実施例 1 で用いた共重合体（A）と三段重合体（B）からなる共重合体混合物を 30.6 部配合した以外は、実施例 1 と同様に試料を作製して加工評価を行った。

【0129】

【表 1】

第 1 表

	共重合体 (A) 組成 (重量部)	連鎖移動剤 (重量部)	重量平均分子量 $M_w \times 10^{-4}$	分子量分布 M_w/M_n
実施例 1	MMA/BA=85/15	0.0185	103	2.1
実施例 2	MMA/BA/St=85/13/2	0.0185	98	2.3
実施例 3	MMA/BA=85/15	0.0185	103	2.1
実施例 4	MMA/BA=85/15	0.0185	103	2.1
実施例 5	MMA/BA (55/25) ← MMA/BA (15/5)	0.013	121	2.9
比較例 1	MMA/BA=55/45	0.0185	102	2.3
比較例 2	MMA/BA=95/5	0.0185	100	2.4
比較例 3	MMA/BA=85/15	0.008	290	2.8
比較例 4	MMA/BA (45/20) ← MMA/BA (25/10)	0.3	50	3.9
比較例 5	MMA/BA=85/15	0.0185	103	2.1
比較例 6	MMA/BA=85/15	0.0185	103	2.1
比較例 7	MMA/BA=85/15	0.0185	103	2.1
比較例 8	MMA/BA=85/15	0.0185	103	2.1
比較例 9	MMA/BA=85/15	0.0185	103	2.1
比較例 10	MMA/BA=85/15	0.0185	103	2.1
比較例 11	—	—	—	—
比較例 12	MMA/BA=85/15	0.0185	103	2.1

MMA: メチルメタクリレート BA: n-ブチルアクリレート St: スチレン

BMA: n-ブチルメタクリレート 連鎖移動剤: n-オクチルメルカプタン

【0130】

【表 2】

第 2 表 三段重合体 (B) : 単量体組成									
	(a) 成分			(b) 成分			(c) 成分		
	単量体の種類	重量部	連鎖移動剤 (部)	単量体の種類	重量部	連鎖移動剤 (部)	単量体の種類	重量部	連鎖移動剤 (部)
実施例 1	MMA	30	0.03	BA/BMA	30/20	0.5	MMA	20	0.05
実施例 2	MMA	30	0.03	BA/2EHMA	30/20	0.5	MMA	20	0.05
実施例 3	MMA	30	0.03	2EHA/BMA	30/20	0.5	MMA	20	0.05
実施例 4	MMA/BA	24/6	0.03	BA/BMA	30/20	0.5	MMA	20	0.05
実施例 5	MMA	30	0.03	BA/BMA	30/20	0.5	MMA/BA	15/5	0.05
比較例 1	MMA	30	0.03	BA/BMA	30/20	0.5	MMA	20	0.05
比較例 2	MMA	30	0.03	BA/BMA	30/20	0.5	MMA	20	0.05
比較例 3	MMA	30	0.03	BA/BMA	30/20	0.5	MMA	20	0.05
比較例 4	MMA	30	0.03	BA/BMA	30/20	0.5	MMA	20	0.05
比較例 5	MMA	50	0.03	BA/BMA	6/4	0.5	MMA	40	0.05
比較例 6	MMA	10	0.03	BA/BMA	48/32	0.5	MMA	10	0.05
比較例 7	MMA	30	0.03	BA/BMA	30/20	0.05	MMA	20	0.05
比較例 8	MMA	30	0.03	BA	50	0.5	MMA	10	0.05
比較例 9	MMA	30	0.03	BA/BMA	30/20	0.5	MMA	20	0.05
比較例 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 11	MMA	30	0.03	BA/BMA	30/20	0.5	MMA	20	0.05
比較例 12	MMA	30	0.03	BA/BMA	30/20	0.5	MMA	20	0.05

MMA : メチルメタクリレート BMA : n-ブチルメタクリレート 2EHMA : 2-エチルヘキシルメタクリレート

BA : n-ブチルアクリレート 2EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート 連鎖移動剤 : n-オクチルメルカプタン

【表 3】

第 3 表

	共重合体 (A)		共重合体混合物		添加量 (部)		ロール離型性 (分)	フローマーク	エアマーク
	重量平均 分子量 $M_w \times 10^{-4}$	分子量 分布 M_w/M_n	重量平均 分子量 $M_w \times 10^{-4}$	分子量 分布 M_w/M_n	共重合体 (A)	三段重合体 (B)			
実施例 1	103	2.1	102	2.4	3	0.06	14.0	◎	◎
実施例 2	98	2.3	97	2.7	3	0.06	14.0	◎	◎
実施例 3	103	2.1	102	2.5	3	0.06	14.0	◎	◎
実施例 4	103	2.1	103	2.5	3	0.06	14.0	◎	◎
実施例 5	121	2.9	120	2.9	3	0.06	14.0	◎	◎
比較例 1	102	2.3	100	2.5	3	0.06	13.0	○	×
比較例 2	100	2.4	100	2.5	3	0.06	13.0	○	△
比較例 3	290	2.8	289	3.0	3	0.06	13.5	×	◎
比較例 4	50	3.9	48	4.1	3	0.06	13.0	◎	×
比較例 5	103	2.1	103	2.2	3	0.06	11.0	○	◎
比較例 6	103	2.1	103	2.3	3	0.06	11.5	○	△
比較例 7	103	2.1	103	2.4	3	0.06	10.5	△	△
比較例 8	103	2.1	103	2.4	3	0.06	11.0	◎	×
比較例 9	103	2.1	57	3.9	3	3	30.0以上	△	△
比較例 10	103	2.1	—	—	3	—	8.0	◎	◎
比較例 11	—	—	—	—	—	0.06	14.0	◎	×
比較例 12	103	2.1	102	2.4	30	0.6	19.0	×	◎

【0132】

【表 4】

第 4 表

	共重合体 (A)		共重合体混合物		添加量 (部)		ゲル化特性		未ゲル化物
	重量平均 分子量 $M_w \times 10^{-4}$	分子量 分布 M_w/M_n	重量平均 分子量 $M_w \times 10^{-4}$	分子量 分布 M_w/M_n	共重合体 (A)	三段重合体 (B)	ゲル化時間 (分)	最大トルク (K g)	
実施例 1	103	2.1	102	2.4	3	0.06	1.0	5.9	◎
実施例 2	98	2.3	97	2.7	3	0.06	1.2	5.8	◎
実施例 3	103	2.1	102	2.5	3	0.06	1.1	5.9	◎
実施例 4	103	2.1	103	2.5	3	0.06	1.0	5.9	◎
実施例 5	121	2.9	120	2.9	3	0.06	1.0	5.9	◎
比較例 1	102	2.3	100	2.5	3	0.06	1.8	5.4	△
比較例 2	100	2.4	100	2.5	3	0.06	2.1	5.7	×
比較例 3	290	2.8	289	3.0	3	0.06	1.1	6.6	△
比較例 4	50	3.9	48	4.1	3	0.06	1.0	5.3	×
比較例 5	103	2.1	103	2.2	3	0.06	1.8	6.0	△
比較例 6	103	2.1	103	2.3	3	0.06	1.8	5.4	△
比較例 7	103	2.1	103	2.4	3	0.06	1.1	6.0	△
比較例 8	103	2.1	103	2.4	3	0.06	2.5	5.3	×
比較例 9	103	2.1	57	3.9	3	5	6.0	4.8	△
比較例 10	103	2.1	—	—	3	—	1.0	5.9	◎
比較例 11	—	—	—	—	—	0.06	1.5	5.5	×
比較例 12	103	2.1	102	2.4	30	0.6	0.6	7.2	◎

【0 1 3 3】

【発明の効果】

本発明の塩化ビニル系樹脂用加工助剤およびそれを用いた塩化ビニル系樹脂組成物は、上述した如く、塩化ビニル系樹脂の加工性を向上させ、またカレンダー成形したシートまたはフィルム、あるいは押出成形したシートまたはフィルムに発生するフローマークを解消させるとともにプレートアウトが少なく、かつカレンダー成形した場合のシートの離型性に優れた効果を発揮し、その工業的価値は極めて大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シート上の未ゲル化物とフローマークの発生を減少させ、シートのロール金属面からの離型性を向上させるカレンダー成形加工用加工助剤の提供。

【解決手段】 メタクリル酸メチル70～90重量%、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステル30～10重量%の単量体混合物を共重合させた、共重合体(A)と、

(a) 少なくとも80重量%がメタクリル酸メチルである単量体を重合させた重合体10～45重量部の存在下に(b)アクリル酸エステル70～30重量%メタクリル酸エステル30～70重量%の単量体混合物40～70重量部を重合させた、(a)、(b)成分重合体の存在下、(c)メタクリル酸メチル50～100重量%とそれと共重合可能な単量体50～0重量%の単量体混合物5～40重量部を、(a)、(b)、(c)の合計量が100重量部となるように重合させる三段重合体(B)からなる共重合体混合物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006035]

1. 変更年月日 1998年 4月23日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区港南一丁目6番41号
氏 名 三菱レイヨン株式会社

